ÜBER DIE

SULFURIERUNG DES o-NITRO-m-KRESOLS.

K. LEHRBURGER.

Ueber die

Sulfurierung des o-Nitro-m-Kresols.

Von der Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
——— DOKTORS ———
der technischen Wissenschaften
: (Doktor-Ingenieurs) :
genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von
KARL LEHRBURGER
aus München. ———————

MAD. LAND BAT. KIEL

Referent:
PROF. DR. G. SCHULTZ.

Korreferent:
PROF. DR. W. MUTHMANN.

MÜNCHEN 1907.
Druck von A. Meindl, Pasing, Fritz Reuterstr. 14.

Dem teuren Andenken meiner
verblichenen Eltern gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München begonnen und im chem. technischen Laboratorium des Herrn Prof. Dr. G. Schultz zu Ende geführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Schultz möchte ich an dieser Stelle für die liebenswürdige Ueberlassung des Materials, für das stets bekundete rege Interesse und die wertvollen Ratschläge meinen ergebensten Dank aussprechen.

Es sei mir ferner gestattet, Herrn Privatdozenten Dr. G. Rhode für seine in reichem Masse gewährte Unterstützung herzlichst zu danken.

Vielen Dank schulde ich auch Herrn Professor Dr. P. H. v. Groth an der Kgl. Ludwigs-Maximilians-Universität München, welcher in seinem Laboratorium die krystallographische Messung der von mir dargestellten, später beschriebenen Krystalle aufs Genaueste ausführen liess und mir in liebenswürdiger Weise die Verwendung seines auf S. 30 abgebildeten Klischees gestattete.

Einleitung.

Das Metakresol, eines der drei isomeren Kresole, die sich im Steinkohlenteer finden, wird in Mischung mit diesen bei der Darstellung von Phenol[1]) gewonnen. Um die Gewinnung und die Trennung der drei isomeren Kresole vom Phenol haben sich besonders Schotten-Tiemann[2]), Schultze[3]) und Fairlie[4]) verdient gemacht, während sie später Dulcos[5]) im Fichtenholzteer und Marasse[6]) im Buchenholzteer noch nachgewiesen haben.

Da die Siedepunkte der Kresole einander ziemlich nahe liegen, so ist ihre Trennung durch Fraktionieren nicht herbeizuführen. Zwecks ihrer einzelnen Reindarstellung nach Tiemann-Schotten[7] und Ihle[8]) zerlegt man die entsprechenden Toluolsulfosäuren mit Aetzkali oder man geht von den Toluidinen aus, und verkocht deren Diazoverbindung, wodurch man aus den entsprechenden Toluidinen auch die denselben entsprechenden Kresole erhält.

Engelhart und Latschinow[9]) hatten zu allererst m-Kresol auf synthetischem Wege dargestellt, indem sie Thymol durch Erwärmen mit Phosphorpentoxyd in Propylen und den Phosphorsäureester des m-Kresols zersetzten. Diese Reaktion dient heute immer noch

[1]) Beilstein II. S. 648.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 11. S. 783.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 20. S. 410.
[4]) Ann. 92. S. 319.
[5]) Ann. 109. S. 136.
[6]) Ann. 152. S. 64.
[7]) Ber. d. d. chem. Ges. 11. S. 708.
[8]) Journal f. pr. Ch. [2] 14. S. 451.
[9]) Z. f. Ch. 1869. S. 621.

zur besten synthetischen Darstellung und ist durch Southworth[1]), Städel-Kolb[2]), Tiemann-Schotten[3]) verbessert und erweitert worden.

Durch Destillation von m-oxyuvitinsaurem Baryum mit Baryt oder Kalk hatten Oppenheim, Pfaff[4]) ebenfalls m-Kresol und Kohlendioxyd erhalten. Auch Friedel, Crafts[5]) hatten beim Einleiten von Luft in, mit $AlCl_3$ versetztes, kochendes Toluol m-Kresol dargestellt. Die letzte Synthese stammt von Knövenagel[6]), der beim Kochen des Bromadditionsproduktes des 1 Methyl-1-Hexenons (3) ebenfalls zum m-Kresol kam.

Es existieren über die rein technische Darstellung des m-Kresols aus Rohkresol verschiedene Patente, die von der chem. Fabrik Ladenburg i Baden und von Dr. F. Rasching in Ludwigshafen a/Rhein angemeldet sind.[7])

Diese Verfahren beruhen auf der wesentlich schwereren Löslichkeit des neutralen Kalksalzes des m-Kresols gegenüber dem des p-Kresols. Im Vergleich zur Trennung mittels der Bariumsalze ist das erste Verfahren deshalb vorzuziehen, weil das Calciumsalz schwer löslich und leicht krystallisierbar ist, während beim Bariumsalz das Gegenteil zutrifft. Das gebildete neutrale Kresolcalcium wird dann mit der berechneten Menge Schwefelsäure zersetzt und man erhält dadurch ein m-Kresol, welches beim Nitrieren eine Ausbeute von 120—130 % an Trinitro-m-Kresol liefert.

Ein weiteres Patent[8]) von Kalle & Co. in Bibrich a/Rh. schützt ein Verfahren wonach durch Spaltung von einigen Naphtalinderivaten und zwar von Naphtol- und Naphtylamindi- resp. — trisulfosäuren durch längeres Erhitzen mit Natronlauge unter Druck auf 280° aus zunächst gebildeten Oxytoluylsäuren m-Kresol entsteht.

[1]) Ann. 168. S. 268.
[2]) Ann. 259. S. 209.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 11. S. 768.
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 8. S. 866.
[5]) Ann. ch. [6] 14. S. 436.
[6]) Ber. d. d. chem. Ges. 26. S. 1951.
[7]) D. R. P. No. 152652. Zeitschr. f. ang. Ch. H. 39. S. 1493.
[8]) D. R. P. No. S. 81484.

Das m-Kresol ist eine ölige Flüssigkeit von charakteristischem Phenolgeruch, dem spez. Gew. 1,0498 (bei 0° C) und dem Siedepunkt 202,8° C. Nach Städel[1]) erstarrt es in einem Kältegemisch auf Zusatz von festem m-Kresol und schmilzt dann bei + 3 bis 4° C. Seine molekulare Ausdehnung $V = (1 + 0{,}00077526 \cdot t + 0{,}0_6 27102\, t^2) + 0{,}0_8 3868\, t^3$ hat Pinette[2]) berechnet, sein mol. Brechungsvermögen = 53,68 ist von Eykmann[3]) bestimmt worden. Die molekulare Verbrennungswärme bei 18° C = 881,0 Cal. wurde von Stohmann, Rodatz und Herzberg[4]) gefunden In Wasser ist es weniger löslich als Carbolsäure, in Alkohol dagegen leicht löslich. Die wässerige Lösung des m-Kresols wird durch Eisenchlorid blauviolett bis blau gefärbt; kocht man es mit Salzsäure und Kaliumchlorat, so entsteht Dichlortoluchinon.

Dr. F. Raschig in Ludwigshafen a/Rh. hat ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung von m-Kresol in Kresolgemischen ausgearbeitet[5]), das wegen seiner raschen und exakten Ausführung allgemeine Anwendung findet. Diese Methode beruht auf der Eigenschaft des Kresolgemisches, beim Behandeln mit einem Ueberschuss von Salpetersäure in der Siedehitze ausschliesslich Trinitro-m-Kresol zu liefern, welches sich als fast ganz unlöslich in Wasser leicht abscheiden, trocknen und wägen lässt, während o- und p-Kresol bei dieser Nitrierungsart (Ueberschuss von Salpetersäure!!) vollständig zu Oxalsäure verbrennen. Zur Ausführung dieser Analyse wird zunächst das Kresolgemisch vollständig sulfuriert und hierauf möglichst schnell bei Gegenwart eines Ueberschusses von Salpetersäure auf die Siedetemperatur des Gemisches 110—115° C. erhitzt, das gebildete Trinitro-m-Kresol in Wasser gegossen und zum Krystallbrei erstarren gelassen, der ausgewaschen, getrocknet und gewogen wird. 10 g reines m-Kresol liefern dabei 17,4 g Trinitrokresol.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 18. S. 3443.
[2]) Ann. 243. S. 40.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 12. S. 177.
[4]) Journal f. pr. Ch. [2] 34. S. 313.
[5]) Zeitschr. f. ang. Ch. 1900 H. 31. S. 759. — 1901 H. 7. S. 159.

Das m-Kresol dient im Verein mit o- und p-Kresol, also im rohen Zustande, (rohe Carbolsäure), hauptsächlich als Desinfektionsmittel, zum Imprägnieren von Eisenbahnschwellen, Konservieren von Tieren für Museen etc. Das Gemenge der drei reinen Kresole kommt als farblose Flüssigkeit unter dem Namen Trikresol oder Enterol in den Handel. Es siedet bei 185—205° C und hat das spez. Gew. 1,042—1,049 bei 20° C. Dieses Gemisch ist als Desinfektionsmittel bei Wundbehandlung von hohem Werte; es besitzt den dreifachen Desinfektionswert der Carbolsäure und ist weniger giftig als letztere. Wasser löst ca. 2,5% Trikresol. Die Auflösungen von rohen oder reinen Kresolen mit meist 50% Kresol in Kaliseifenlösungen kommen als Lysol, Sapokarbol, in den Handel; Creolin und Sanatol sind Salze von Kresolsulfosäuren aus Rohkresol, vermischt mit Teerkohlenwasserstoffen. Solveol ist eine Lösung von kresotinsaurem Na in Kresol (25%), Solutol, ein Gemenge von Kresol und Kresolnatrium mit 50% Kresol. All diese Präparate dienen zur Desinfektion der Hände, von Krankenutensilien und Krankenräumen.

Das m-Kresol als solches, wird in Form von Cresylith an Stelle von Pikrinsäure in der Sprengtechnik verwendet.

Von den zahlreichen Derivaten des m-Kresols seien in Bezug auf vorliegende Arbeit nur die Nitroprodukte und die Sulfosäuren desselben erwähnt. Beim Nitrieren des m-Kresols bildet sich, ebenso wie beim Phenol, ein mit Wasserdampf flüchtiges Produkt, das o-Nitrokresol und das nichtflüchtige p-Nitrokresol, welch letzteres im Destillationskolben zurückbleibt. Diese beiden Körper hatte schon Städel[1]) dargestellt und genau beschrieben.

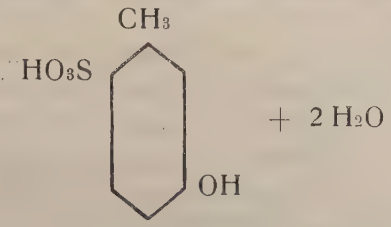
Das m-Nitro (5) m-Kresol hatten Neville und Winter[2]) aus m-Nitrotoluidin, verdünnter Schwefelsäure und Kaliumnitritlösung erhalten. Es ist nicht mit Wasserdämpfen flüchtig und bildet hellgelbe, glänzende Nadeln oder Prismen, die sehr leicht in Alkohol und Aether löslich sind.

---

[1]) Ann. 217. S. 51 — Ann. 259. S. 210 S. 223.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 15. S. 2986.

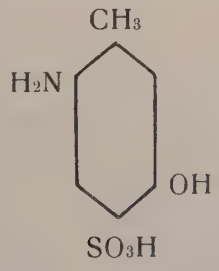
Von den Sulfosäuren hatten Krauss und Claus[1]) die 3 Kresol-6-Sulfosäure dargestellt. Diese Säure



kann in drei verschiedenen Modifikationen krystallisiert erhalten werden, die sich durch ihren Wassergehalt unterscheiden. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, in Aether und Benzol leicht löslich. Wurde sie einmal scharf entwässert, dann ist sie auch kaum mehr zerfliesslich. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sie sich unter Entwicklung des charakteristischen Kresolgeruches.

Mit Eisenchlorid gibt diese Säure eine schön violette Färbung, eine Reaktion, die schon Engelhart und Latschinow[2]) gefunden hatten. Von ihren Salzen sind das Kalium- und Natriumsalz + $2^1/_2$ Wasser beständig, in Wasser leicht löslich, aber in undeutlichen Aggregaten krystallisierbar. Das Baryumsalz und noch mehr das Bleisalz sind wenig beständig.

Bei der Elektrolyse einer Lösung von 2 Nitrotoluolsulfosäure (4) in Vitriolöl entsteht nach Gattermann[3]) eine in glänzenden Nadeln krystallisierende Amidokresolsulfosäure,



[1]) Ber. d. d. chem Ges 20. II. S. 3089.
[2]) Zeitschr. f. Ch. 1869. S. 622.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 27. S. 1929. 1938. Beilstein 843. — Erg. bd. II. S. 494.

aus welcher beim Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelalkalien ein brauner, Baumwolle direkt färbender Farbstoff [1]) entsteht.

Während nun die Sulfosäuren des m-Kresols eingehend studiert sind, existieren über die Einführung der Sulfogruppe in die Nitroprodukte des m-Kresols gar keine Angaben. Ich nahm mir deshalb vor, das Sulfurationsprodukt des o-Nitro-m-Kresols, die o-Nitrosulfosäure und die aus ihr durch Reduktion erhaltene Amidosäure samt ihren Eigenschaften zu studieren.

---

[3]) Act. f. Anilinfabr. D. R. P. 110 881. C. 1900 II. S. 546.

Experimenteller Teil.

Nitrierung des m-Kresols.

Die Nitrierung von m-Kresol hatten schon Städel und Kolb [1]) in einer stark abgekühlten Lösung (— 15 °) von Eisessig vorgenommen und dabei immer eine grössere Ausbeute an p-Produkt erhalten. Auch ich hatte einmal nach diesem Verfahren gearbeitet und dabei ebenfalls eine schlechte Ausbeute an o-Nitrokresol bekommen.

Mein von der Firma Dr. F. Raschig in Ludwigshafen a/Rh. bezogenes m-Kresol wurde nach einem Rezept von Prof. Schultz in einer Lösung von Benzol nitriert. Zu diesem Zweck wurden 200 g m-Kresol in 400 g Benzol gelöst und unter Kühlung mit Eis oder Wasser in 600 g Salpetersäure von 25 ° Bé am Rührwerk aus dem Tropftrichter einlaufen gelassen. Nach beendeter Mischung wurde noch 1/4 Stunde gerührt und hierauf die Rückstandsäure im Scheidetrichter von der Benzollösung getrennt und mit Kochsalz ausgesalzen. Das hievon Ausgeschiedene wurde mit der Benzollösung vereinigt und letztere mit Wasserdampf destilliert. Die erste benzolhaltige Fraktion wurde mit Natronlauge übersättigt und mit Dampf von Benzol befreit, darauf mit Salzsäure angesäuert, das o-Nitrokresol mit Wasserdampf übergetrieben und mit der Hauptfraktion vereinigt. Das erhaltene o-Nitrokresol wurde gesammelt, abgesaugt, auf den Tonteller gebracht und aus Alkohol umkrystallisiert. Es bildet dann schöne gelbe Nadeln oder Blättchen und zeigt den Schmelzpunkt 56 ° C.

[1]) Ann. 259. S. 210.

Der Rückstand im Destillationskolben war eine Lösung von p-Nitrokresol, die noch harzige Substanzen enthielt, und beim Abkühlen zu einem Krystallbrei von gelblichen, langen Nadeln erstarrte. Letzterer wurde abgesaugt, und entweder nochmals aus heissem Wasser oder aus Alkohol umkrystallisiert, wobei dann aus Wasser und aus Alkohol entweder feine Nadeln oder lange Säulen entstanden. Sie hatten den Schmelzpunkt 129° C.

Die Ausbeute an o-Nitrokresol war stets bedeutend geringer als diejenige an p-Nitrokresol; ich erhielt aus 200 g angewandtem m-Kresol 54,5 g rohes und 52 g aus Alkohol krystallisiertes o-Nitro-m-Kresol, während mir das p-Nitro-m-Kresol ca. 130 g rohes Produkt lieferte.

Diese Nitrierungsmethode in Benzol hat vor allem derjenigen in Eisessig gegenüber den Vorzug der Billigkeit des Lösungsmittels und liefert eine bessere Ausbeute an o-Nitroprodukt. Nach diesem Verfahren wurden nach und nach ca. 800 g o-Nitro-m-Kresol angesammelt und das erhaltene, aus Alkohol umkrystallisierte Produkt, nach vorheriger Trocknung im Exsiccator zur Sulfurierung verwendet, während das p-Nitro-m-Kresol meinerseits keine Verwendung fand.

Sulfurierung von o-Nitro-m-Kresol.

Das von mir hergestellte o-Nitro-m-Kresol, dessen Reinheit sich aus seinem Schmelzpunkt (56°) ergab, wurde zunächst in Form einer kleinen Probe mit viel conc. Schwefelsäure und mit ins Reagenzrohr hineingehaltenem Thermometer erhitzt. Dabei durfte man bis 140° C erhitzen, ohne dass das Gemisch explodierte oder sich zersetzte; erst bei ca. 140° C begann eine geringe SO_2 Entwicklung und Kohlenstoffausscheidung. Zu einer weiteren Probe hatte ich das o-Nitroprodukt mit ganz wenig conc. Schwefelsäure erhitzt und dabei nach dem Erkalten einen Krystallbrei erhalten, der auf den Tonteller gestrichen, ein graugrünes, krystallisiertes Produkt als Sulfosäure ergab.

Nun schritt ich zur Sulfurierung einer grösseren Menge o-Nitroproduktes und verwendete hiezu 50 g o-Nitro-m-Kresol und 250 g conc. Schwefelsäure, die zusammen im Rundkolben auf dem Wasserbade auf höchstens 80° C erhitzt wurden. Beim Uebergiessen des Nitroproduktes mit Schwefelsäure tritt zunächst Rot- dann Braunfärbung ein, die Flüssigkeit wird zuletzt syrupartig und färbt sich dabei grün. Nach 4—6 Stunden wurde das dunkelgrüne Reaktionsprodukt in eine Porzellanschale gegossen, entweder unter Zufügen von ganz wenig Wasser oder durch längeres Stehen (24 Stunden) zum Krystallbrei erkalten gelassen und hierauf über Glaswolle abfiltriert. Auf den Tonteller gebracht, ergab diese Masse einen graugrünen, krystallisierten Körper in Form der o-Nitro-m-Kresolsulfosäure. Die Ausbeute war an rohem Produkt 58 g Sulfosäure und beträgt 76% der theoretischen entsprechend. Gemäss öfterer Herstellung dieser Säure zeigte sich, dass die vierfache Menge conc. Schwefelsäure des angewendeten Nitroproduktes auch genügt und die Temperatur am günstigsten 60—75° C sein soll, um eine vollständige Sulfuration und keine Verkohlung und eine recht gute Ausbeute zu erzielen. Dass nun auch alles Nitroprodukt sulfuriert war, davon konnte ich mich folgendermassen überzeugen: etwa 100 ccm der durchgesaugten Mutterlauge wurden auf 600 ccm mit Wasser verdünnt und durch diese Lösung Wasserdampf geleitet, der das etwa unveränderte o-Nitro-m-Kresol mit sich reissen musste. Es ging jedoch nur geblich gefärbtes Wasser über, folglich war auch alles sulfuriert.

Die gut auf dem Tonteller abgepresste Sulfosäure besitzt Seidenglanz und eine graugrüne Farbe. Sie löst sich äusserst leicht in Wasser, Alkohol und Essigäther. Aus letzterem krystallisiert sie in grossen, grünen rhombischen Krystallen mit Dichroismus. In Aceton ist die Säure ebenfalls sehr leicht löslich, allerdings erst bei 40—50° C vollständig und krystallisiert daraus in Nadeln; Aether, Ligroin, Benzol und Petroläther wirken nicht lösend ein, Chloroform löst etwas in der Hitze, ein Gemisch von

Aceton und Chloroform liefert ebenfalls schön krystallisierte Nadeln.

Zum Zwecke der Analyse wurden die feingepulverten Krystalle der o-Nitrosulfosäure, die stark krystallwasserhaltig sind, im Cumolbad auf 130—135° C erhitzt; dabei schmolz zunächst die Substanz, gab ihr Wasser ab und erstarrte beim Erkalten wieder. Es hat sich ferner hiebei gezeigt, dass bei diesem Prozess, der wiederholt wurde, um Gewichtskonstanz zu erhalten, die Substanz stets an Gewicht abnimmt und sich teilweise zersetzt, indem Nitrokresol abgespalten wird, wonach der Verflüchtigungsdampf stark riecht.

Diese Eigenschaft der o-Nitro-m-Kresolsulfosäure, sich bei ganz geringer Temperaturerhöhung schon zu zersetzen, wurde auch noch durch einen kleinen Versuch exakt nachgewiesen. Die feingepulverte Säure wurde zwischen zwei aufeinandergeschliffene Uhrgläser auf dem Sandbade allmählich zum Schmelzen gebracht und wenig darüber erhitzt. Hiebei sublimierte wieder neben der Bildung von viel Wasser ein gelber Körper an das obere Uhrglas und dieser erstarrte beim Erkalten zu schönen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 56° C und dem Geruch nach o-Nitro-m-Kresol.

Sowohl die Löslichkeits- als auch die Flüchtigkeitseigenschaften dieses sublimierten Körpers stimmten ebenfalls mit denen des Nitrokresols überein. Wegen dieser leichten Abspaltung von Nitrokresol war es mir eine Unmöglichkeit, die freie o-Nitro-m-Kresolsulfosäure zu verbrennen, weil schon beim Anwärmen der Röhre das leicht wegsublimierende Nitroprodukt zu rasch verbrannte und sich teilweise verflüchtigte und dann noch ein ganz verkohlter Rest übrig blieb, der äusserst schwer verbrennbar war. Zudem besitzt die einmal geschmolzene und wieder erstarrte Nitrosulfosäure die Eigenschaft, sehr hykroskopisch zu sein.

Aus der freien o-Nitro-m-Kresolsulfosäure wurden, da sie ja sehr leicht in Wasser löslich ist, sowohl die sauren, als auch die neutralen Salze hergestellt.

So erhielt ich die sauren Salze folgender Metalle durch Versetzen der wässerigen Lösung der Nitrosäure mit den betreffenden Lösungen der Metallchloride:

das saure Bariumsalz bildet lange, grünliche Nadeln,
das saure Calciumsalz, weisse, lange Nadeln,
das saure Kaliumsalz erscheint in schönen, grossen, gelblichgrünen, perlmutterglänzenden Blättchen,
das saure Natriumsalz setzt sich aus der Lösung in weissen feinen Nadeln ab,
das saure Ammoniumsalz krystallisiert in langen, seidenglänzenden, gelblichgrünen feinen Nadeln,
das saure Kupfersalz bildet grüne, lange Nadeln,
das saure Zinksalz erscheint in weissen feinen Nadeln.

Für all diese Salze konnte ich kein einziges organisches Lösungsmittel finden; sie sind alle sehr leicht löslich in Wasser.

Die neutralen Salze gewann ich durch Neutralisation der wässrigen Lösung der Nitrosäure mit den Carbonaten der betreffenden Metalle:

das neutrale Bariumsalz krystallisiert in orangegelben Nadeln,
das neutrale Calciumsalz bildet gelbe Nadeln,
das neutrale Strontiumsalz gibt gelbe, seidenglänzende Nadeln,
das neutrale Kaliumsalz fördert gelbe Nadeln oder Prismen,
das neutrale Natriumsalz besteht aus schönen, grossen, orangegelben Krystallen, die in einem späteren Kapitel genau beschrieben sind,
das neutrale Ammoniumsalz bildet zinnoberrote Nadeln, die an der Luft bald ihre schöne Farbe verlieren und dabei in das saure Salz übergehen,
das neutrale Silbersalz entsteht in weissen, seidenglänzenden, feinen Nadeln.

Zur näheren Charakterisierung meiner erhaltenen o-Nitro-m-Kresolsulfosäure, wählte ich, da die freie Säure sich zur Verbrennung nicht eignet, deren neutrales Natriumsalz. Dasselbe wurde aus Natronlauge krystallisiert erhalten.

0,1928 g lufttrockener Substanz verloren beim Erhitzen auf 110° C im Trockenschrank 0,0324 g H_2O, entsprechend 16,80% H_2O.

Neutrales Natriumsalz $C_7H_5SO_6Na_2N + 3\,H_2O$ enthält 16,31% H_2O.

Berechnet: 16,31% H_2O.
Gefunden: 16,80% H_2O.

Das neutrale Natriumsalz enthält also 3 Mol. Krystallwasser. Es wurde auch mit einer Substanz, die über ein halbes Jahr im Exciccator über Schwefelsäure aufbewahrt war, eine Wasserbestimmung ausgeführt und dabei gefunden, dass sich in dieser nur noch $^1/_2$ Mol. H_2O befindet. 0,346 g angewandter, exciccatortrockener Substanz verloren beim Erhitzen auf 110°C 0,0106 g H_2O,

entsprechend 3,06% H_2O.

Das neutrale Natriumsalz: $C_7H_5SO_6Na_2N + ^1/_2\,H_2O$ enthält 3,14% H_2O.

Berechnet: 3,14% H_2O
Gefunden: 3,06% H_2O.

D. h. die Substanz kann im Exciccator von ihren 3 Mol. Krystallwasser bis zu $2^1/_2$ Mol. desselben verlieren und behält nur noch $^1/_2$ Mol. zurück.

I) 0,1746 g Substanz, im Exciccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, gaben bei der Verbrennung 0,1631 g CO_2 und 0,0509 g H_2O.

II) 0,142 g Substanz verbrannten zu 0,1307 CO_2 und 0,0478 g H_2O.

III) 0,3072 g Substanz gaben mit Bleichromat verbrannt 11 ccm feuchten Stickstoff bei 724 mm Barometerstand und 16° C.

IV) 0,4177 g Substanz entwickelten mit Bleichromat verbrannt 15,8 ccm feuchten Stickstoff bei 722 mm Barometerstand und 16° C.

V) 0,1019 g der lufttrockenen Substanz wurden mit conc. Salpetersäure im Bombenrohr oxydiert und hierauf die stark verdünnte Lösung mit Chlorbaryum versetzt; der gebildete Niederschlag von Bariumsulfat wog 0,0716 g.

Berechnet für $C_7H_5SO_6Na_2N + 3\ H_2O$:

C = 25,37% H = 3,32% N = 4,22%

Gefunden: I) C = 25,47% H = 3,24% III) N = 3,96%

II) C = 25,10% IV) N = 4,17%

Berechnet: S = 9,66% Na_2O = 18,71%

Gefunden: V) S = 9,64% VI) Na_2O = 18,62%

Reduktion der o-Nitro-m-Kresolsulfosäure.

Die Reduktion der o-Nitro-m Kresolsulfosäure führte ich mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung aus und erzielte damit die besten Resultate.

Zur Reduktion von 40 g Nitrosäure waren 150 g Zinnchlorür nötig, die in 200 g conc. Salzsäure gelöst wurden. Die aus den angegebenen Mengen hergestellte Zinnchlorürlösung wurde hierauf allmählich in der Hitze mit einer conc. wässrigen Lösung der Nitrosäure versetzt und bis zum Sieden der Mischung erwärmt. Plötzlich trat unter heftigem Stossen eine starke Reaktion ein, die Lösung kochte ohne darunter gestellter Flamme von selbst weiter und schied dabei grünlich stark glänzende, nadelförmige Krystalle von Amidosäure aus, die sich rasch zu Boden setzten. Nach dem Erkalten wurden die Krystalle abgenutscht, mit etwas Wasser ausgewaschen und dann auf dem Tonteller getrocknet. Die Ausbeute betrug ca. 30 g. Die auf diese Weise erhaltene o-Amido-m-Kresolsulfosäure sieht sehr schön krystallisiert aus, enthält aber noch viel Zinn, was ihre Löslichkeit in Wasser erschwert; auf dem Platinblech verbrannt, hinterlässt sie noch viel anorganische Substanz.

Zur Entfernung des Zinns wurde nach mehreren Versuchen der Trennung beider Substanzen, folgende Methode als die beste gefunden: Die noch zinnhaltige Amidosäure wird in einer Sodalösung in Lösung gebracht und ein kleiner Ueberschuss von Soda zugefügt. Die Zinnverbindung bleibt dann in Form von Zinnsäure darin ungelöst, während die Amidosulfosäure glatt in Lösung geht.

Filtriert man nun die Zinnsäure davon ab und neutralisiert man das alkalische Filtrat mit Essigsäure, so fällt die o-Amido-m-Kresolsulfosäure in Form von gelblichen oder weissen Nadeln krystalliert aus. Führt man die Lösung in Soda in der Wärme aus, und fällt man die Amidosäure aus der heissen Sodalösung mit Essigsäure, so erscheint dieselbe in dunkler gefärbten Nadeln und in geringerer Ausbeute.

Die o-Amido-m-Kresolsulfosäure ist ganz wenig löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser von grösserer Menge, unlöslich in Aether, Essigäther, Benzol, Aceton, Chloroform, Ligroin etc. In der Hitze löst sie sich in viel Wasser unter Gelbfärbung und Oxydation; eine Sodalösung nimmt sie dagegen glatt schon in der Kälte auf und sie kann daraus mit Essigsäure gefällt in Nadeln oder Krystallen von prismatischem Habitus und gelblicher Farbe erhalten werden. Sie enthält kein Krystallwasser.

Dass ich wirklich eine Amidosäure vor mir hatte, bestätigten folgende Tatsachen. Die Säure löste sich wie alle Amidosulfosäuren in Alkalien; ferner liess sie sich in alkalischer Lösung und daraus wieder mit überschüssiger Salzsäure freigemacht, leicht diazotieren und mit einer alkalischen Phenollösung zu einem organischen Azofarbstoff kombinieren.

Die Analyse bestätigt ebenfalls das Vorliegen einer o-Amido-m-Kresolsulfosäure.

I) 0,4757 g Substanz gaben mit Bleichromat verbrannt, 0,7244 g CO_2 und 0,2126 g H_2O.

II) 0,1594 g Substanz verbrannten zu 0,2427 g CO_2 und 0,0702 g H_2O.

III) 0,1996 g Substanz gaben mit Bleichromat verbrannt 13,0 ccm feuchten Stickstoff bei 707 mm Barometerstand und 16° C.

IV) 0,1519 g lieferten auf dieselbe Weise verbrannt 9,6 ccm feuchten Stickstoff bei 717 mm Barometerstand und 15° C.

V) 0,1724 g der im Exsiccator getrockneten Substanz gaben mit conc. Salpetersäure im Bombenrohr oxydiert und mit Chlorbarium gefällt 0,2004 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_7H_9SO_4N$

C = 41,38% H = 4,43% N = 6,89% S = 15,76%

Gefunden:

I) C = 41,53% H = 4,96% III) N = 7,04%
II) C = 41,52% H = 4,89% IV) N = 6,97% V) S = 15,96%

Von den Salzen der erhaltenen o-Amido-m-Kresolsulfosäure habe ich dargestellt das Natriumsalz, das Kaliumsalz, das Ammoniumsalz und das Bariumsalz.

Das Natriumsalz erhielt ich durch Lösen der freien Säure in der äquivalenten Menge Sodalösung. Doch ist dasselbe so leicht löslich, dass man, um es in fester Form zu erhalten, die Lösung bis zur Trockene eindampfen muss.

Die nämliche Leichtlöslichkeit zeigen das Kalium- und und das Ammoniumsalz, die in analoger Weise wie das Natriumsalz erhalten werden.

Aber auch das Bariumsalz ist äusserst leicht löslich. Dieses erhielt ich, indem ich die wässrige Lösung der o-Amido-m-Kresolsulfosäure unter Aufkochen mit Bariumkarbonat abstumpfte, vom überschüssigen Bariumkarbonat abfiltrierte und die auf ein kleines Volumen eingedampfte Lösung im Exsiccator vollends eindunsten liess. Es resultierte ein tiefbraun gefärbtes, undeutlich krystallisiertes Produkt.

Versuche über die Zurückführung der o-Amido-m-Kresolsulfosäure auf die zu Grunde liegende m-Kresolsulfosäure.

Die zu diesem Zwecke nötige Diazoverbindung im festen Aggregatszustand wird gewonnen, indem man die freie, fein pulverisierte o-Amido-m-Kresolsulfosäure in Amylalkohol suspendiert und durch die Suspension unter Eiskühlung solange einen Strom von gasförmiger, von Wasserdämpfen möglichst befreiter, salpetriger Säure leitet, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Aus dieser

Lösung erhält man entweder nach längerem Stehen in einer Kältemischung, oder beim stärkeren Verdünnen mit Aether oder Aethylalkohol schön gelbgefärbte, grössere Krystalle der Diazoverbindung.

Beim Kochen mit Alkohol geht die so erhaltene Diazoverbindung unter Stickstoffentwicklung in Lösung; sie reagiert ferner mit β Naphtol unter Farbstoffbildung und unterscheidet sich von der o-Amido-m-Kresolsulfosäure dadurch, dass eine Probe davon auf dem Platinblech momentan, aber ohne Detonation unter Zurücklassung einer sehr voluminösen Kohle verbrennt.

Um die Diazoverbindung unter Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff in die m-Kresolsulfosäure überzuführen, nahm ich verschiedene Operationen vor.

Zunächst versuchte ich dies mit Zinnoxydulnatrium. Es wurden hiezu 3 g Diazoverbindung in wenig Wasser kalt gelöst und die abgekühlte Lösung in eine solche von 6,5 g Zinnchlorür und 27 g Natronlauge tropfenweise eingelassen. Aus dieser entstandenen Lösung schied sich schon beim Stehen an der Luft allmählich immer mehr ein weisser Niederschlag eines basischen Zinnsalzes ab, der abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde, nachdem es mit Salzsäure sauer gemacht worden, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff bei 60° C durch Fällung vom Zinn befreit und die abfiltrierte Lösung auf dem Wasserbade bis zur staubtrockene eingedampft. Dadurch erhielt ich eine braunschwarze, trockene Masse, die aus der Schale gekratzt und hierauf im Soxleth'schen Extraktionsapparate mit absolutem Alkohol ausgezogen wurde. Die eventuell entstandene m-Kresolsulfosäure ging dabei in Lösung und Kochsalz blieb in reichlichem Masse unverändert zurück. Nach Abdestillierung des Alkohols schied sich etwas mit aufgenommenes Kochsalz wieder aus, bis endlich eine tiefbraune Masse resultierte, die nach Vertreibung der letzten Reste Alkohol absolut nicht zum Krystallisieren war. Dass ich wirklich eine Sulfosäure vor mir hatte, ergab die qualitative Prüfung auf Schwefel mittels Nitroprussidnatrium in alkalischer Lösung und mit Bleiacetatlösung.

Wenn nun diese Kresolsulfosäure, die bereits bekannte Sulfosäure des m-Kresols sein soll, so musste die gefundene Säure auch deren charakteristische Eigenschaften zeigen. Die in der Literatur bereits bekannte 1 : 3 : 6 m-Kresolsulfosäure[1]) gibt mit Eisenchlorid in wässriger Lösung eine blauviolette Färbung und ferner mit Bleiacetat versetzt, einen weissen Niederschlag von Bleisulfat. Die wässrige Lösung meines gefundenen Produktes zeigte weder mit Eisenchlorid eine Violettfärbung, noch mit Bleiacetat einen weissen Niederschlag. Auch hatte ich mit Hilfe einer von mir selbst hergestellten 1 : 3 : 6 m-Kresolsulfosäure ermittelt, dass bei Anwesenheit der geringsten Spur Schwefelsäure die Violettreaktion nicht eintritt.

Der Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff kann auch nach analogen Fällen dadurch geschehen, dass man das Erhitzen der Diazoverbindung mit absolutem Alkohol am besten unter einem geringen Ueberdruck vornimmt. Ich benutzte hierzu die einfache Vorrichtung, dass ich auf den starkwandig gewählten Rundkolben, in dem ich die Zersetzung vornahm, einen Walter'schen Rückflusskühler aufsetzte und diesem ein doppelt rechtwinklig gebogenes Glasrohr anfügte, dessen abwärts gerichteter langer Schenkel unter eine Quecksilbersäule von 320 mm mündete. Es trat dabei schon eine Zersetzung unter Stickstoffentwicklung ein, aber selbst nach stundenlangem Verkochen und späterem Abdestillieren des Alkohols erhielt ich wieder eine braune, zähe Masse, die nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte und auch in wässriger Lösung nicht die charakteristischen Eigenschaften der 1 : 3 : 6 m-Kresolsulfosäure zeigte. Selbst die Herstellung des Bariumsalzes mittels Bariumkarbonat hatte keinen Erfolg, weil beim Eindampfen dieser wässrigen Bariumsalzlösung nach Erfahrung von Engelhart und Latschinow[2]) das Bariumsalz schon bei 90° zersetzlich ist.

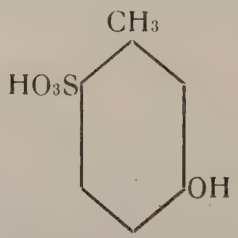
---

[1]) Zeitschr. f. Chemie 1869. S. 622.
[2]) Zeitschr. f. Chemie 1629. S. 622.

Konstitutionsbeweis der o-Nitro-m Kresolsulfosäure.

Ein anderer Weg zur Feststellung der Konstitution meiner erhaltenen o-Nitro-m-Kresolsulfosäure führte mich zum Ziel. Ich liess mich dabei von folgender Erwägung leiten.

Da die Sulfogruppe bei der Sulfurierung des o-Nitro-m-Kresols vermutlich in die 6 Stellung des Benzolkerns getreten ist, so könnte man auch umgekehrt von der bereits bekannten, von Engelhart und Latschinow[1]) dargestellten 1 : 3 : 6 m-Kresolsulfosäure von der Konstitution



ausgehen, diese nitrieren und daraus dann das neutrale Natriumsalz darstellen und zur Krystallisation bringen. Dieses Salz müsste dann sowohl nach Krystallform wie nach Analyse mit demjenigen neutralen Natriumsalze meiner bereits dargestellten o-Nitro-m-Kresolsulfosäure identisch sein.

Darstellung der 1 : 3 : 6 m-Kresolsulfosäure.

Die 1 : 3 : 6 m-Kresolsulfosäure hatten Claus und Krauss[2]) erhalten, indem sie gleiche Mengen von Kresol und Schwefelsäuremonohydrat mehrere Stunden auf 120° C erhitzten.

Auch kann man diese Säure aus m-Kresol und roher conc. Schwefelsäure darstellen, indem man 420 g m-Kresol und 450 g rohe, conc. Schwefelsäure im siedenden Wasserbade 8 Stunden lang erhitzt. Die Masse wurde hierauf in

[1]) Ztschr. f. Chem. 1629. 622 u. Ber. d. d. chem. Ges. 20 II. S. 3089.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 20 II S. 3089.

eine geräumige Porzellanschale gegossen und beim Erkalten krystallinisch erstarren gelassen.

Das Reaktionsprodukt wurde sodann geschmolzen und mit 2 Liter Salzwasser versetzt, wobei das saure Natronsalz der m-Kresolsulfosäure sich abschied. Letzteres wurde abfiltriert, abgepresst und mit $1^1/_2$ Liter Kochsalzlösung nochmals gut durchgerührt, filtriert und abgepresst. Ausbeute ca 600 g trockenes Natronsalz.

Nitrierung der 1 : 3 : 6 m-Kresolsulfosäure.

Das abgepresste Natronsalz (300 g) wurde mit 300 g Natronsalpeter innig gemischt, in der Reibschale damit fein verrieben und dann wie bei der Darstellung von nitro-oxyphenylschwefelsaurem Kali nach Kolbe und Gauhe[1]) verfahren. Das Salzgemisch wurde in wenig überschüssigem Wasser gelöst und zu der Lösung, die sich in einem geräumigen Stutzen befand, unter starkem Rühren tropfenweise 300 g conc. Schwefelsäure, die vorher mit der 5fachen Menge Wasser verdünnt wurden, zulaufen gelassen. Die anfangs gelbe Farbe der Lösung wurde immer dunkler, die Temperatur stieg bis 45° C. Ist nun alle Schwefelsäure zugelaufen und noch kurze Zeit gerührt worden, so scheidet sich in diesem Falle nicht wie nach dem Verfahren von Kolbe und Gauhe das saure Natronsalz der Nitrokresolsulfosäure von selbst aus, sondern die eigentliche Nitrierung tritt erst bei erhöhter Temperatur ein. Zu diesem Zwecke wurde die braune Lösung in eine geräumige Porzellanschale gebracht und auf dem Wasserbade langsam angewärmt. Genau bei 60° C tritt dann die Reaktion der Nitrierung ein, was man auch an dem Farbenumschag der Lösung von braun in rotbraun und der Stickoxydgasentwicklung bemerkt. Jetzt hört man mit der Weitererwärmung auf und neutralisiert die Lösung mit calc. Soda. Dabei tritt wieder ein deutlicher Farbenumschlag der Lösung von rot in smaragdgrün ein und an diesem Punkt

[1]) Ann. 147, S. 71.

ist die genaue Neutralisation erreicht. Die grüne Farbe bleibt erhalten, wenn man die Lösung abkühlt, verschwindet aber, wenn man ganz wenig weiter erwärmt und geht dann in gelb über. Die Flüssigkeit, gleichgiltig welcher Farbe, wird nun in der Schale oder im Stutzen durch eine Kältemischung stark abgekühlt und dadurch scheidet sich der grösste Teil des als Nebenprodukt entstandenen Natriumsulfats in grossen Krystallen aus. Filtriert man nun diese ab, engt die Lösung aufs neue ein, und lässt man wieder erkalten, so scheidet sich nochmals Glaubersalz aus. Die von diesem durch Filtrieren befreite Lösung wird nun weiter durch Eindampfen auf dem Wasserbade eingeengt und dadurch schliesslich ein Produkt erhalten, das auf den Tonteller gestrichen und verrieben, ein gelbes bis gelbbraunes Pulver ergab. Dieses war schon das gewünschte nitrokresolsulfosaure Natron, das aber als Verunreinigung noch das Natriumsulfat enthielt. Ich bemühte mich nun aufs eifrigste, das die Krystallisation des organischen Körpers aufs stärkste hindernde Glaubersalz zu beseitigen und erzielte eine brauchbare Methode durch fraktioniertes Ausfällen mit Alkohol. Das gelbe bis gelbbraune Pulver wurde in Wasser unter Zusatz von wenig Natronlauge in Lösung gebracht und diese Lösung hierauf mit verdünntem Alkohol in grösserer Menge zugesetzt, kräftig durchgeschüttelt. Bei Anwesenheit von viel Glaubersalz setzte sich dasselbe gleich ab; von diesem wurde dann abfiltriert, die Lösung zunächst durch Abdestillieren vom Alkohol befreit, dann wieder eingedampft, das auskrystallisierte, jetzt reinere organische Salz, das auch dadurch hellgelber geworden, auf dem Tonteller getrocknet und hierauf wieder in Wasser und etwas Natronlauge gelöst und wieder mit Alkohol ausgeschüttelt. Dieser Prozess wurde wenigstens drei- bis viermal wiederholt und endlich ein hellgelber zu Pulver verriebener, rein organischer Körper in Form des neutralen Natronsalzes der o-Nitro-m-Kresolsulfosäure erhalten. Dieses Salz verbrannte dann auch auf dem Platinblech glatt und hinterliess nur eine Spur Anorganisches in Form von Natriumoxyd.

Ich hatte auch noch eine andere Reinigungsmethode für dieses Salz gefunden und diese mit besserem Erfolg angewendet. Das stark mit Glaubersalz verunreinigte organische Salz wurde wieder in Wasser oder in Wasser und etwas Natronlage gelöst und hierauf Essigsäure bis zur Neutralisation oder in ganz geringem Ueberschuss zugesetzt. Dadurch fällt die freie o-Nitro-m-Kresolsulfosäure in Form von feinen Nadeln, die farblos sind, aus. Diese werden abgesaugt, mit einem indifferenten Lösungsmittel wie Alkohol oder Aether ausgewaschen und dann getrocknet. Das verunreinigende Glaubersalz ist in diesem Falle vollständig in Lösung geblieben und man erhält den organischen Körper vollständig rein.

Hat man einen grösseren Ueberschuss von Essigsäure zugefügt, so kann der Fall eintreten, dass zuerst essigsaures Natron auskrystallisiert. Dann wird dieses abfiltriert und die Lösung bis zum Erscheinen des organischen Körpers auf dem Wasserbade eingedampft.

Das saure, wie das neutrale Natriumsalz der o-Nitro-m-Kresolsulfosäure bildet im rohen Zustande ein gelb bis gelbbraunes Pulver, das auf dem Platinblech glatt verpufft und sich in Wasser und Alkalien leicht löst Zum Zwecke der Reinkrystallisation wird das gelbe Pulver in Wasser unter Zusatz von Natronlauge gelöst, stark eingeengt, und nachdem die Lösung eine schöne rote Farbe angenommen, der Krystallisation überlassen. Hat man den richtigen Konzentrationsgrad der Lösung erreicht, so krystallisiert das neutrale Natriumsalz der o-Nitro-m-Kresolsulfosäure in orange- bis rubinroten grossen, schön deutlich ausgebildeten Krystallen aus, die abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen und gut getrocknet wurden, da sie sehr hykroskopisch sind. Aus stärker konzentrierten Lösungen erhält man das Salz in gelben, seidenglänzenden Nadeln.

Die grossen, roten, deutlich ausgebildeten Krystalle von o-nitro-m-kresolsulfosaurem Natrium wurden nun der Analyse unterworfen und folgende Resultate erzielt:

I) 0,0479 g lufttrockener Substanz gaben mit Bleichromat verbrannt 0,044 g CO_2 und 0,0159 H_2O.

II) Aus 0,0775 g Substanz erhielt ich durch Verbrennung 0,0718 g CO_2 und 0,0249 H_2O.

III) 0,1074 g lufttrockenen Natiumsalzes entwickelten bei der Verbrennung mit Bleichromat 4,4 ccm feuchten Stickstoff bei 724 mm Barometerstand und 25° C.

IV) 0,0549 g lufttrockener Substanz gaben mit conc. Salpetersäure im Bombenrohr oxydiert und hierauf in verdünnter Lösung mit Chlorbarium gefällt 0,0387 g $BaSO_4$.

V) 0,2314 g lufttrockener Substanz wurden in einer Platinschale mit Schwefelsäure abgeraucht; der Rückstand enthielt 0,1001 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_7H_5SO_6Na_2N + 3H_2O$:

C = 25,37% H = 3,32% N = 4,22%

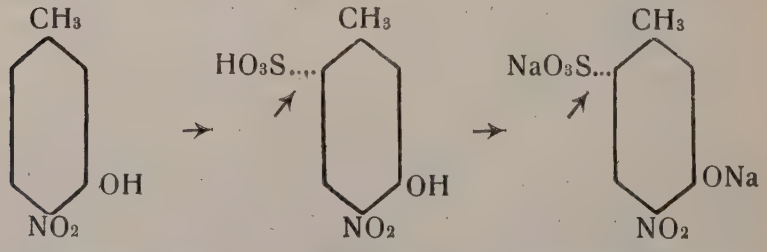
Gefunden: I) C = 25,05% H = 3,68% III) N = 4,32%

II) C = 25,25% H = 3,56%

Berechnet: S = 9,66% Na_2O = 18,71%

Gefunden: IV) S = 9,68% V) Na_2O = 18,88%

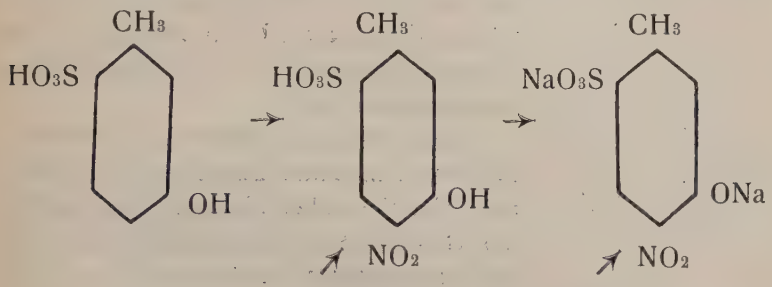
Ich habe nun das neutrale Natriumsalz der o-Nitro-m-Kresolsulfosäure nach zwei verschiedenen Methoden dargestellt: einerseits, indem ich das o-Nitro-m-Kresol sulfurierte und aus der freien Sulfosäure durch Neutralisation mit Soda das Salz herstellte:



o-Nitro-m-Kresol. o-Nitro-m-Kresolsulfosäure. Neutrales Natriumsalz dieser Säure

und andererseits, indem ich von der bereits ihrer Konstitution nach bekannten 1 : 3 : 6 m-Kresolsulfosäure ausging, diese nitrierte nnd aus der entstandenen o-Nitro-m-Kresol-

sulfosäure durch Neutralisation mit calc. Soda das neutrale Natriumsalz erhielt:



Da ich nun in beiden Fällen zu dem neutralen Natriumsalz von gleicher chemischer Zusammensetzung gelangte

I. Methode: Gefunden:		Berechnet:	II. Methode Gefunden:	
C = 25,47;	25,10	25,37	C = 25,05;	25,25
H = 3,24;	3,74	3,32	H = 3,68;	3,56
N = 3,96;	4,17	4,22	N = 4,32	
S = 9,64		9,66	S = 9,68	
Na_2O = 18,62		18,71	Na_2O = 18,88	

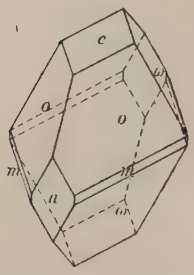
und auch die Krystalle ihrer äusseren Form nach schon zu urteilen übereinstimmen, so beschloss ich, diese letzteren einer genauen krystallographischen Untersuchung zu übergeben.

Herr Professor Dr. v. Groth übernahm in entgegenkommendster Weise die Aufgabe der Untersuchung meiner nach ganz verschiedenen Methoden hergestellten Krystalle und liess durch Herrn Kaschinsky, z. Z. Assistent an der russischen Universität Kasan, feststellen, dass letztere in der Tat identisch sind.

Prof. Dr. v. Groth teilt hierüber folgendes mit:

„Es lagen zwei Proben von Krystallen vor, welche auf verschiedenem Wege synthetisch dargestellt worden waren. Sie erwiesen sich als identisch und zeigten nur Farben- und Ausbildungsunterschiede, die durch kleine Beimengungen bewirkt sind.“

Die charakteristische, prismatische Form der von mir dargestellten Krystalle zeigt nebenstehend abgebildete Figur, welche ich, wie bereits auf Seite 3 erwähnt, durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Professors Dr. von Groth hier wiedergeben kann.



Das neutrale Natriumsalz der o-Nitro-m-Kresolsulfosäure bildet monoklin-prismatische Krystalle, die eine Kombination der Basis, des Orthopinakoids und der beiden primären Hemipyramiden sind.

Monoklin prismatisch:

$$a : b : c = 2{,}1733 : 1 : 1{,}6490 ; \beta = 106^0\,37^1/_2'$$

Beobachtete Formen:

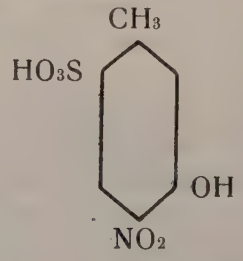
o $\{111\}$, ω $\{1\bar{1}\bar{1}\}$, a $\{100\}$, c $\{001\}$, m $\{110\}$, b $\{010\}$

Die Figur zeigt die mittlere Ausbildung; zuweilen sind die Krystalle durch Vorherrschen von a $\{100\}$ oder von c $\{001\}$ tafelförmig.

$$o : c = (111) : (001) = 55^0\ 1'$$
$$\omega : c = (\bar{1}11) : (001) = 65^0\,46'$$
$$o : \omega = (111) : (\bar{1}11) = 43^0\,50'$$

Spaltbarkeit nach c (001) vollkommen.
Ebene der optischen Axen $\perp$ (010) und nahe $\perp$ zu (001).

Mithin glaube ich den Beweis für die Richtigkeit der Konstitution meiner dargestellten o-Nitro-m-Kresolsulfosäure nach allen Seiten klar geliefert zu haben und es muss daher dieser Säure die Formel



zugesprochen werden.

Behufs Herstellung einer grösseren Menge von o-Amido-m-Kresolsulfosäure war ich zunächst genötigt, mir eine solche von neutralem o-nitro-m-kresolsulfosaurem Natrium zu verschaffen. Zu diesem Zwecke sulfurierte ich 220 g m-Kresol mit 220 g Schwefelsäuremonohydrat und erhielt nach vorher beschriebenem Verfahren ca. 300 g Natriumsalz der m-Kresolsulfosäure in rohem Zustande. Dieses Salz wurde ebenfalls mit 300 g Natronsalpeter in schwefelsaurer Lösung nitriert und dabei eine Ausbeute von ca. 260 g an neutralem Natriumsalz der o-Nitro-m-Kresolsulfosäure erzielt.

Auch hatte ich aus 200 g m-Kresol und 250 g conc. Schwefelsäure das Kaliumsalz der m-Kresolsulfosäure dadurch hergestellt, dass ich das Sulfurationsgemisch mit einer Lösung von Kaliumchlorid absättigte, das entstandene Kaliumsalz absaugte, mit Kaliumchloridlösung nochmals gut durchrührte, dann abfiltrierte und abpresste. Die Ausbeute betrug 280—290 g.

Von dem gut getrockneten, aus Alkohol umkrystallisierten Kaliumsalz der m-Kresolsulfosäure wurden 200 g desselben mit 200 g Kalisalpeter fein verrieben und innig gemischt und in Wasser gerade gelöst. Zu dieser Lösung, die sich in einem grösseren Stutzen befand, wurde unter starkem Rühren am Rührwerk tropfenweise 200 g conc. Schwefelsäure, die vorher aufs fünffache verdünnt wurde, zulaufen gelassen. In diesem Falle erreichte ich genau so, wie bei der Darstellung des Natriumsalzes nicht die eigentliche Nitrierungstemperatur von 60° C, sondern nur 45°. Ist nun alle Schwefelsäure zugelaufen und noch einige Zeit tüchtig gerührt worden, so scheidet sich beim Stehen innerhalb weniger Stunden ein kleiner Teil, etwa 10—20 g, des sauren Kaliumsalzes der Nitrokresolsulfosäure aus. Dieses Salz wurde abfiltriert, die rot bis rotbraune Masse aus heissem Wasser umkrystallisiert und daraus das saure Kaliumsalz der Nitro-m-Kresolsulfosäure in perlmutterglänzenden Blättchen erhalten. Das saure Kaliumsalz der o-Nitro-m-Kresolsulfosäure, das ich durch Sulfurierung des Nitroproduktes erhalten habe, besitzt ebenfalls dasselbe Aussehen, krystallisiert auch in perlmutterglänzenden, wenig

gefärbten Blättchen. Dies möge wieder ein Beweis für die Identität meiner beiden auf verschiedene Weisen dargestellten Säuren sein.

Das neutrale Kaliumsalz entsteht erst durch die Weiterverarbeitung der am Rührwerk nitrierten Lösung. Diese wurde vom Stutzen in eine grosse Schale gebracht, auf dem Wasserbade bis zur Nitrierungstemperatur von 60° C erhitzt und dann mit fester Pottasche neutralisiert. Dabei tritt wieder der charakteristische Farbenumschlag der Lösung von rot in smaragdgrün ein und an diesem Punkt ist die genaue Neutralisation erreicht. Lässt man nun die Lösung langsam erkalten, so scheidet sich der grösste Teil des als schädlich wirkenden entstandenen Kaliumsulfats zu Boden ab. Von diesem wird abfiltriert und die Lösung hierauf mit 1 : 1 verdünnten Alkohol ausgeschüttelt, wobei wiederum eine grosse Menge Kaliumsulfat ausgefällt wird. Führt man diese Operation nach jedesmaliger Abdestillierung des Alkohols wieder aus, etwa viermal im ganzen, dann erhält man sicher ein von anorganischen Salzen reines Produkt von o-nitro-m-kresolsulfosaurem, neutralem Kalium. Die Ausbeute betrug an rohem Produkt ca. 300 g.

Reduktion des neutralen Kalium- oder Natriumsalzes der o-Nitro-m-Kresolsulfosäure.

Hiezu brachte ich die allseitig gebräuchliche Methode mittels Zinnchlorür und conc. Salzsäure in Anwendung.

Zur Reduktion von 40 g neutralem Natrium- oder Kaliumsalz der o-Nitro-m-Kresolsulfosäure wurden 150 g ganz reines krystallisiertes Zinnchlorür in 200 g conc. Salzsäure gelöst und hierauf in die vollständig erkaltete stark salzsaure Lösung das sehr fein gepulverte Kali- oder Natronsalz der Nitrosäure portionsweise eingetragen und hiezu fest geschüttelt. Die Lösung färbt sich dadurch dunkelbraun und scheidet ein graues, krystallinisches Produkt

der Amidosäure aus. Dieses wurde abfiltriert, mit Wasser fest ausgewaschen und auf dem Tonteller getrocknet. Die Ausbeute von roher Amidosäure ist 25—30 g.

Die rohe Amidosulfosäure wurde nun wie beim ersten Verfahren in einer Sodalösung in Lösung gebracht und aus dieser mittels Neutralisation mit Essigsäure krystallisiert in gelblichen Nadeln gefällt.

Sie besitzt genau dieselben Eigenschaften, wie die aus der freien Nitro-Kresolsulfosäure dargestellte o-Amido-m-Kresolsulfosäure und ist vor allem genau so schwer, also nur in sehr viel heissem Wasser löslich.

Dass auch diesmal die oben beschriebene Amidosäure vorlag, bestätigten folgende Analysen:

I) 0,2189 g der im Exsiccator getrockneten Substanz gaben mit Bleichromat verbrannt, 0,3302 CO_2 und 0,0889 H_2O.

II) Aus 0,1258 g Substanz erhielt ich durch Verbrennung 0,1905 g CO_2 und 0,0541 g H_2O.

III) 0,3139 g exsiccatortrockener Substanz entwickelten bei der Verbrennung mit Bleichromat 21,2 ccm feuchten Stickstoff bei 719 mm Barometerstand und 26° C.

IV) 0,3925 g exsiccatortrockener Substanz gaben mit conc. Salpetersäure im Bombenrohr oxydiert und hierauf in verdünnter Lösung mit Chlorbarium gefällt 0,4446 g $BaSO_4$.

Berechnet $C_7 H_9 SO_4N$:

C = 41,38% H = 4,43%

Gefunden: I) C = 41,13% H = 4,51%

II) C = 41,29% H = 4,77%

Berechnet: N = 6,89% S = 15,77%

Gefunden: III) N = 7,04% IV) S = 15,55%

Mit der von mir dargestellten o-Amido-m-Kresolsulfosäure wurde nach vorangegangener Diazotierung die Kombination mit β Naphtol in alkalischer Lösung versuchs-

weise vorgenommen. Es bildete sich hiedurch ein auf Wolle in saurem Bade rot ziehender Azofarbstoff, der die Eigenschaft besitzt, beim Nachchromieren in ein schwarzbraun bis schwarz überzugehen.

Weitere Versuche über die Kombination dieser diazotierten Amidosäure zur Erzeugung von Azofarbstoffen und über die Sulfurierung des zweiten Nitroproduktes des m-Kresols, des p-Nitro-m-Kresols, bleiben nachfolgenden Arbeiten zum Gegenstande vorbehalten.